



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 26 022 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 04 B 40/00

⑳ Aktenzeichen: 100 26 022.5
㉒ Anmeldetag: 25. 5. 2000
㉔ Offenlegungstag: 6. 12. 2001

DE 100 26 022 A 1

⑦① Anmelder:
Linde Gas AG, 82049 Höllriegelskreuth, DE;
Werthmann, Eckhart, Dr., Mötz, AT; Schretter & Cie.,
Vils, Tirol, AT

⑦④ Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

⑦② Erfinder:
Adler, Robert, Gerasdorf, AT; Werthmann, Eckart,
Dr., Mötz, AT

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE	28 57 326 C1
DE	2 32 689 A5
US	1 28 980 A
US	1 09 669 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur beschleunigten Abbindung und Aushärtung von hydraulisch wirksamen Zementen und Bindemitteln sowie der daraus hergestellten Zusammensetzungen
- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Beschleunigung der Erstarrungs- und Erhärtungsvorgänge von Zement, zementähnlichen Bindemitteln oder anderen hydraulisch erhärtenden Bindemitteln bzw. den diese Bindemittel erhaltenden Zusammenetzungen. Es wird vorgeschlagen, die bisher als Beschleunigungsmittel eingesetzten, umweltschädlichen und teuren Chemikalien durch ein Gas, insbesondere Kohlendioxid zu ersetzen.

DE 100 26 022 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erstarrungsbeschleunigung und/oder Erhärtungsbeschleunigung von Zement, zementähnlichen Bindemitteln oder anderen hydraulisch erhärtenden Bindemitteln bzw. den diese Bindemittel

5 enthaltenden Zusammensetzungen, im folgenden als zu beschleunigendes Medium bezeichnet, wobei mindestens ein Beschleunigermittel dem zu beschleunigenden Medium zugegeben wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

[0002] Vor allem bei der Anwendung als Spritzbeton ist die Beschleunigung hydraulisch abbindender und erhärtender Massen (Zemente und zementähnliche Bindemittel) notwendig und bestens bekannt. Daneben kann eine Beschleunigung

10 aber auch bei anderen Spezialanwendungen wie Schnellvergußmörtel, Schnellestrichen, schnellen Injektionsmassen sowie Schnellreperatur- und Abdichtungsmörtel vorteilhaft bzw. erforderlich sein.

[0003] Die Beschleunigung erfolgt gemäß dem derzeitigen Stand der Technik mit chemischen Zusätzen, sog. Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleunigern. Diese werden bisher ausschließlich in fester Form als Pulver oder in flüssiger Form als Suspension, Emulsion oder Lösung dem zu beschleunigenden Medium zugegeben.

15 [0004] Bei den Erstarrungsbeschleunigern in fester Form (Pulver) sind im wesentlichen drei Gruppen bekannt:

a) Alkalihaltige Erstarrungsbeschleuniger: Alkikarbonate, Alkalihydroxide, Alkalialuminate, Alkisirilikate.

b) Alkalifreie bzw. alkaliarmer Erstarrungsbeschleuniger: Aluminiumhydroxide, Aluminiumsulfate, Amine und Kombinationen daraus, eventuell in Verbindung mit Kunststoffen und organischen Stoffen.

20 c) Chloride: Für bewährte Bauteile wegen der Korrosionsgefahr nicht zulässig.

[0005] Die Dosierung der in Pulverform vorliegenden Beschleunigermittel erfolgt über Dosierbänder, Dosierschnecken, Dosierzellenräder, Dosiertaschenräder und ähnlichem.

[0006] Bei den Erstarrungsbeschleunigern in flüssiger Form handelt es sich um dieselben Stoffe wie bei den oben aufgeführten Erstarrungsbeschleunigern in fester Form. Sie liegen jedoch in gelöster, suspensierter oder emulgierter Form vor. Die Dosierung erfolgt über Flüssigkeitsdosierpumpen.

[0007] Daneben ist auch noch die Erstarrungsbeschleunigung unter Verwendung von Schnellzementen bekannt. Diese Form der Herstellung schnellerhärtender Spritzbetone ist derzeit auf das Trockenspritzen beschränkt.

[0008] Die bisher als Beschleunigermittel eingesetzten Chemikalien sind umweltschädlich und teuer. Bei der Verwendung derartiger Beschleunigermittel, die z. B. Ameisensäure bzw. Amine enthalten, kann es zu bedenklichen Grundwasserverschmutzungen kommen.

[0009] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Verfügung zu stellen, die auf wirtschaftliche Weise eine umweltfreundliche Erstarrungs- und/oder Erhärtungsbeschleunigung ermöglichen.

35 [0010] Diese Aufgabe wird verfahrensseitig erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Beschleunigermittel ein Gas eingesetzt wird. Der wesentliche Erfindungsgedanke besteht dabei darin, die Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleunigung von Zementen und zementähnlichen Bindemitteln bzw. die damit herzustellenden Zusammensetzungen über die Gasphase bzw. nach Lösen des Gases in wässriger Phase, z. B. im Anmachwasser oder Zugabewasser zu bewerkstelligen.

[0011] Üblicherweise wird das zu beschleunigende Medium mit Anmachwasser bzw. Zugabewasser versetzt. Dabei ist es zweckmäßig, das Gas unter Normaldruck oder erhöhtem Druck dem Anmachwasser oder Zugabewasser zuzuführen und darin zu lösen. In vielen Fällen wird das zu beschleunigende Medium mit einem Luftstrom (Treibluft) befördert. Dann ist es vorteilhaft, das Gas dem Luftstrom unter Normaldruck oder erhöhtem Druck zuzuführen oder diesen Luftstrom teilweise oder gänzlich durch das Gas zu ersetzen. Im Fall von Spritzbeton kann z. B. das Gas entweder über die notwendige Treibluft oder aber auch über das erforderliche Anmachwasser bzw. Zugabewasser (Benetzungswasser) oder über

40 beides dem Bindemittel bzw. der Zusammensetzung (Mörtel) Beton zugeführt werden.

[0012] Es ist dabei gleichgültig, ob im Trockenspritzverfahren oder Feuchtspritzverfahren oder im Naßspritzverfahren gearbeitet. Im Feucht- und Naßspritzverfahren kommen die Vorteile der Erfindung ganz besonders zum Tragen, weil damit auch bei dieser Technologie erstmals auf die aufwendige und teure Beschleunigermitteldosierung verzichtet werden kann.

50 [0013] Als Gase kommen all jene Gase in Betracht, die mit geeigneten hydraulisch wirksamen Bindemitteln oder Zementen eine chemische Reaktion eingehen und zu einer Erstarrungs- und/oder Erhärtungsbeschleunigung führen. Insbesondere kommen hierfür die Gase CO (Kohlenmonoxid), CO₂ (Kohlendioxid), SO₂ (Schwefeldioxid) oder SO₃ (Schwefeltrioxid) in Frage.

[0014] Da die Löslichkeit der Gase in Wasser unter Druck größer wird, ist es vorteilhaft, das Gas unter erhöhtem Druck dem Anmachwasser bzw. dem Zugabewasser oder dem Medium tragenden Luftstrom zuzuführen.

55 [0015] In manchen Anwendungsfällen kann auch der Einsatz des Gases in fester Form, insbesondere als Trockeneis zweckmäßig sein.

[0016] Gemäß einer Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird das verwendete Bindemittel oder der Zement an den Einsatz eines Gases als Beschleunigermittel angepaßt. Erste Versuche haben gezeigt, daß Mischungen aus Portlandzement und gemahlenen Portlandzementklinker nach vorheriger Abstimmung für eine Beschleunigung mittels Gaszufuhr besonders geeignet sind. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Trockenmischungen aus CEM I 42,5 und auf eine Feinheit 4200 Blaine gemahlenem Klinker hergestellt und einmal mit reinem Leitungswasser und einmal mit Kohlendioxid gesättigtem Leitungswasser angerührt und die Erstarrungszeit mit dem Vicat-Gerät gemäß Richtlinie Spritzbeton des Österreichischen Betonvereins ermittelt. Der Anteil am Anmachwasser betrug jeweils 35% bezogen auf das Trockenmaterial.

65 [0017] Im folgenden sind zwei Beispiele für eine Beschleunigung mittels Gas angeführt.

Beispiele

Beispiel	CEM I 42,5: Klinker gem.	CO ₂ im Wasser	Beginn (Minuten:Sekunden)	Ende (Minuten:Sekunden)
1	70:30	0	45	140
	70:30	gesättigt	2:50	6:30
2	75:25	0	130	220
	75:25	gesättigt	6:40	14:30

[0018] Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Diese Vorrichtung weist mindestens einen Vorratsbehälter für ein Beschleunigermittel und mindestens einen Behälter oder eine Förderstrecke zur Aufnahme des zu beschleunigenden Mediums sowie mindestens eine Beschleunigermittelzuführung vom Vorratsbehälter zum Behälter für das zu beschleunigende Medium oder zur Förderstrecke für das zu beschleunigende Medium auf.

[0019] Vorrichtungsseitig wird die gestellte Aufgabe dadurch gelöst, daß der Vorratsbehälter für das Beschleunigermittel mindestens eine Wasserzuführung und mindestens eine Gaszuführung sowie mindestens eine Flüssiggaszuführung aufweist und mindestens ein Wasserauslaß für mit dem Gas imprägniertes Wasser über die Beschleunigermittelzuführung mit dem Behälter für das zu beschleunigende Medium oder der Förderstrecke für das zu beschleunigende Medium verbunden ist, wobei eine Steuerungseinrichtung mit Ventilen in der Wasserzuführung, der Gaszuführung und der Flüssiggaszuführung sowie andererseits mit im Vorratsbehälter angebrachten Drucksensor, Füllstandssensor und Temperatursensor in Wirkverbindung steht, so daß durch Betätigung des Ventils in der Gaszuführung ein gesteuerter Druckaufbau im Vorratsbehälter, eine druck- und temperaturabhängige Flüssiggaszugabe zum Vorratsbehälter und eine gesteuerte Wasserzufuhr- und ableitung erfolgen.

[0020] Bevorzugt wird als Gas gasförmiges Kohlendioxid und als Flüssiggas verflüssigtes Kohlendioxid eingesetzt. Zweckmäßigerweise ist hierzu der Vorratsbehälter mit einem Kohlendioxidflüssiggastank verbunden, wobei die Flüssigphase und die Gasphase getrennt entnommen werden. Es können aber auch die in der Verfahrensbeschreibung genannten Gase zum Einsatz kommen, wobei sie jeweils in gasförmiger und verflüssigter Form einem entsprechenden Flüssiggastank entnommen werden.

[0021] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung wird die gesamte Lösungswärme durch das eingespritzte Flüssiggas kompensiert. Dies wird durch eine spezielle Anordnung erreicht, bei der die Flüssiggaszuführung an ihrem im Vorratsbehälter liegenden Ende eine glockenähnliche, offene Hinhäusung aufweist.

[0022] Um das mit dem Gas hoch imprägnierte Wasser vor dem Verlassen der Anlage zu stabilisieren, ist dem Wasserauslaß ein Kühler zur Unterkühlung des mit dem Gas imprägnierten Wassers nachgeschaltet. Dadurch kommt es bei kleinen Druckschwankungen nicht gleich zum Ausgasen.

[0023] Die Vorrichtung ist speziell dafür konzipiert, sehr große Gasmengen in kurzer Zeit in Wasser zu lösen. Dies wird durch einen hohen Anlagendruck und eine niedrige Imprägniertemperatur erreicht. Hierzu ist der Vorratsbehälter für Drücke bis mindestens 5 bar ausgelegt.

[0024] Zweckmäßiger Weise sind zwei Vorratsbehälter für einen Druckwechselbetrieb vorgesehen.

[0025] Im folgenden soll die Vorrichtung anhand eines in der Figur schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert werden:

[0026] In der Figur sind folgende Anlagenteile mit Bezugsziffern bezeichnet:

1 Behälter	10 Kühler	A CO ₂ gasförmig
2, 3 Niveausonde	13 Kühldüse	B CO ₂ flüssig
4 Ventil	14 Sicherheitsventil	C imprägniertes Wasser
5 Pumpe	15 Drucksensor	D Wasserzulauf
6 Rückschlagklappe	16 Schaltschrank	
7 Düse	17 Temperatursensor	Druckregler
8, 9, 11, 12 Magnetventile		Kugelhahn

[0027] Das Ausführungsbeispiel betrifft eine Druckwechselimprägnieranlage mit zwei identisch aufgebauten Vorratsbehältern 1, die alternierend betrieben werden. Im folgenden wird die Betriebsweise eines Vorratsbehälters beschrieben, wobei der zweite Vorratsbehälter dieselben Verfahrensschritte zeitversetzt durchläuft.

[0028] In den Vorratsbehälter 1 wird gasförmiges Kohlendioxid über das Ventil 12 bis zum halben Imprägnierdruck gefüllt. Der Druck wird durch den Drucksensor 15 erfaßt und die Steuerung (Schaltschrank) 16 schaltet das Ventil 12 bei Erreichen des gewünschten Behälterdrucks ab. Danach wird der Vorratsbehälter 1 über das Ventil 4 die Pumpe 5, das Rückschlagventil 6 und die Düse 7 bis zum Füllstandssensor (Niveausonde) 3 mit Wasser befüllt.

[0029] Nun öffnet das Ventil 11 und die eigentliche Imprägnierung beginnt. Über das Ventil 11 gelangt flüssiges Koh-

lendioxid in den Behälter 1. In der Kühldüse 13 wird das flüssige Kohlendioxid verdampft, wodurch die Lösungswärme vollständig kompensiert wird. Die Kohlendioxidzugabe erfolgt druck- und temperaturabhängig. Während des Imprägniervorgangs wird das Wasser über die Pumpe 3 ausgepumpt. Durch das Umpumpen wird das aufsteigende Kohlendioxidgas, welches sich im Kopfraum sammelt, vom Wasser, das über die Düse 7 zerstäubt wird, aufgenommen.

[0030] Nach Beendigung des Imprägniervorganges wird der Behälterdruck über das Ventil 12 mit gasförmigem Kohlendioxid um 2 bis 3 bar über den Imprägnierdruck gesteigert und das hochimprägnierte Wasser wird bei Verlassen der Imprägnieranlage mit Hilfe des Kühlers 10 unterkühlt. Diese Maßnahmen verhindern ein rasches Abgeben des Kohlendioxidgases an der Entspannungsstelle. Das Wasser wird bei dieser Anlage nur durch Kohlendioxiddruck aus dem Behälter gedrückt. Dadurch muß keine Pumpe im hochimprägnierten Wasser laufen. Durch diese Maßnahme wird auch die Stabilität der Wasser-Kohlendioxid-Lösung unterstützt.

[0031] Das mit Kohlendioxid imprägnierte Wasser wird als Anmachwasser bzw. Zugabewasser zur Erstarrungs- und/oder Erhärtungsbeschleunigung von Zementen und zementähnlichen Bindemitteln bzw. der damit herzustellenden Zusammensetzungen eingesetzt. Dabei wirkt das Kohlendioxid als effektives Beschleunigermittel, welches eine umweltfreundliche und preisgünstige Alternative zu den bisher als Beschleunigermittel verwendeten Chemikalien darstellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erstarrungsbeschleunigung und/oder Erhärtungsbeschleunigung von Zement, zementähnlichen Bindemitteln oder anderen hydraulisch erhärtenden Bindemitteln bzw. den diese Bindemittel enthaltenden Zusammensetzungen, im folgenden als zu beschleunigendes Medium bezeichnet, wobei mindestens ein Beschleunigermittel dem zu beschleunigenden Medium zugegeben wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Beschleunigermittel ein Gas eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das zu beschleunigende Medium mit Anmachwasser oder Zugabewasser versetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas unter Normaldruck oder erhöhtem Druck dem Anmachwasser oder Zugabewasser zugeführt und darin gelöst wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das zu beschleunigende Medium mit einem Luftstrom befördert wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas dem Luftstrom unter Normaldruck oder erhöhtem Druck zugeführt wird oder diesen Luftstrom teilweise oder gänzlich ersetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zu beschleunigende Medium vorbefeuchtet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zu beschleunigende Medium herkömmliche Beschleunigermittel in geringerer Menge als für eine ordnungsgemäße Beschleunigung erforderlich, enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gas verwendet wird, das mit Zement, zementähnlichen Bindemitteln und anderen hydraulisch erhärtenden Bindemitteln eine chemische Reaktion eingeht und so zu beschleunigtem Erstarren und/oder Erhärten führt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas aus der Gruppe CO (Kohlenmonoxid), CO₂ (Kohlendioxid), SO₂ (Schwefeldioxid) oder SO₃ (Schwefeltrioxid) stammt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas in fester Form, insbesondere als Trockeneis, eingesetzt wird.

9. Vorrichtung zur Erstarrungsbeschleunigung und/oder Erhärtungsbeschleunigung von Zement, zementähnlichen Bindemitteln oder anderen hydraulisch erhärtenden Bindemitteln bzw. den diese Bindemittel enthaltenden Zusammensetzungen, im folgenden als zu beschleunigendes Medium bezeichnet, mit mindestens einem Vorratsbehälter (1) für ein Beschleunigermittel und mindestens einem Behälter oder einer Förderstrecke zur Aufnahme des zu beschleunigenden Mediums sowie mindestens einer Beschleunigermittelzuleitung vom Vorratsbehälter (1) zum Behälter für das zu beschleunigende Medium oder zur Förderstrecke für das zu beschleunigende Medium, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorratsbehälter (1) für das Beschleunigermittel mindestens eine Wasserezuführung (D) und mindestens eine Gaszuführung (12) sowie mindestens eine Flüssiggaszuführung (13) aufweist und mindestens ein Wasserauslauf (C) für mit dem Gas imprägniertes Wasser über die Beschleunigermittelzuleitung mit dem Behälter für das zu beschleunigende Medium oder der Förderstrecke für das zu beschleunigende Medium verbunden ist, wobei eine Steuerungseinrichtung (16) mit Ventilen in der Wasserezuführung (4, 8), der Gaszuführung (12) und der Flüssiggaszuführung (11) sowie andererseits mit im Vorratsbehälter (1) angebrachten Drucksensor (15), Füllstandsensor (3) und Temperatursensor (17) in Wirkverbindung steht, so daß durch Betätigung der Ventile (4, 8, 11, 12) ein gesteuerter Druckaufbau im Vorratsbehälter (1), eine druck- und temperaturabhängige Flüssiggaszugabe zum Vorratsbehälter (1) und eine gesteuerte Wasserzu- und ableitung erfolgen.

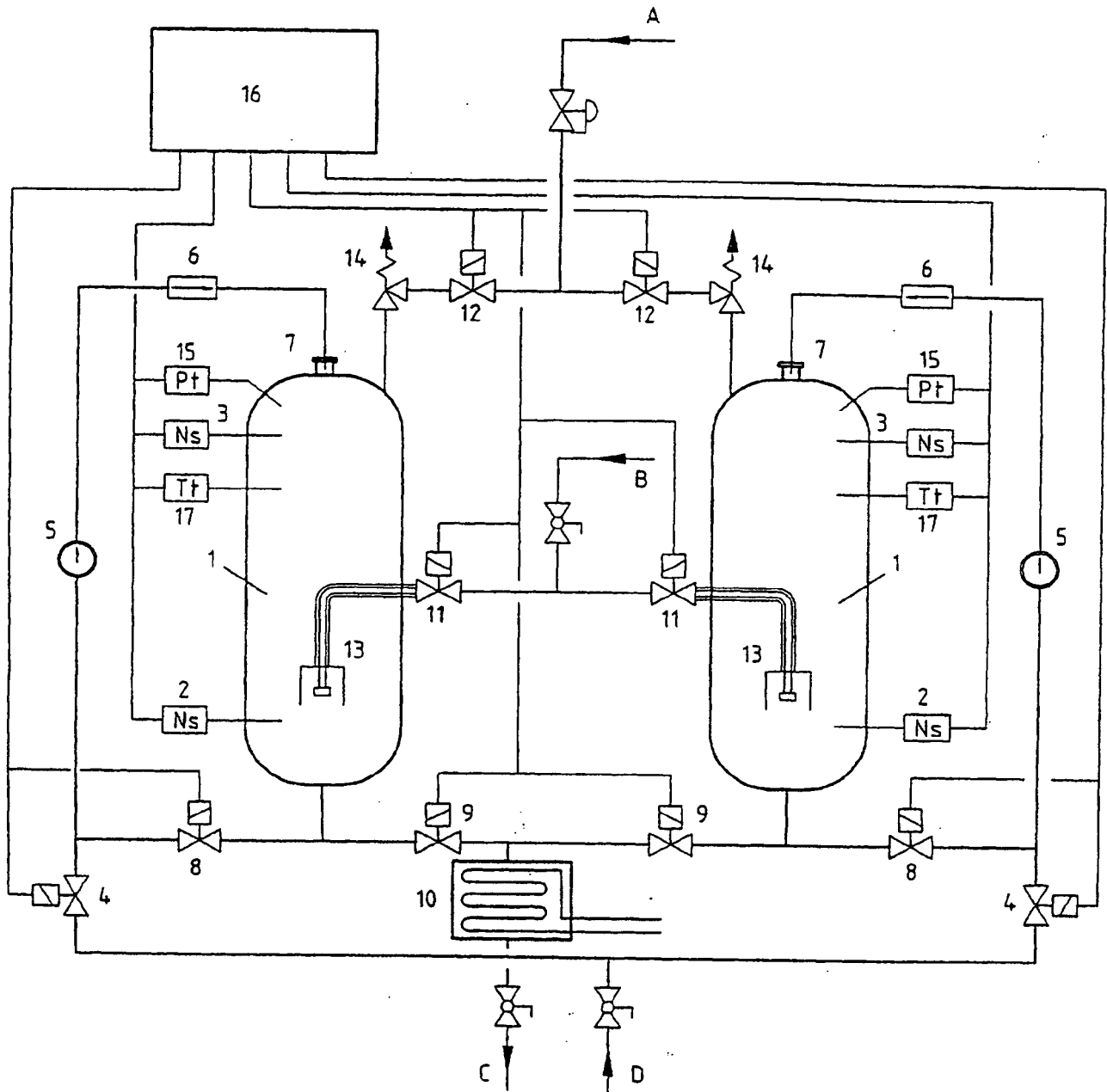
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssiggaszuführung (13) an ihrem im Vorratsbehälter liegenden Ende eine glockenähnliche, offene Einhausung aufweist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasserauslaß (C) ein Kühler (10) zur Unterkühlung des mit dem Gas imprägnierten Wassers zugeordnet ist.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorratsbehälter (1) für Drücke bis mindestens 3 bar ausgelegt ist.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Vorratsbehälter (1) für einen Druckwechselbetrieb vorgesehen sind.

- Leerseite -



Figur